7351

Über einige
Phtalylderivate der Tolylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Carl Arnold
aus Camburg a. S.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1898.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

der Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0039

Einleitung.

Durch die Einwirkung von Säuren oder deren Derivate auf Phenylhydrazin und Phenylhydrazinabkömmlinge entstehen Produkte, welche den Namen Hydrazide erhalten haben. Bei diesen Reaktionen werden die Säuren entweder als solche zur Einwirkung gebracht oder als Derivate, und zwar werden Anhydride, Ester, Chloride, Amide und Imide zu den Reaktionen verwendet. Neben dem Phenylhydrazin kommen das Natriumderivat und das salzsaure Salz in Frage.

Mit Phenylhydrazin bezw. dessen Derivaten können einbasische Säuren drei verschiedene Hydrazide bilden: Durch Ersetzung des Amidwasserstoffes entsteht ein symmetrisches oder β-Hydrazid von der Formel:

$$C_6H_5NH \cdot NHR,$$

worin R ein Säureradikal bedeutet; durch Ersetzung des Imidwasserstoffes entsteht ein unsymmetrisches oder α-Hydrazid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \!\!>\!\! N - NH_2;$$

durch Eintritt endlich zweier Säureradikale bildet sich ein Di- oder α-β-Hydrazid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ R \end{matrix} \!\!>\!\! N - N \!\!<\!\! \begin{matrix} H \\ R \end{matrix}$$

Bei Anwendung von Phenylhydrazin wird gewöhnlich zunächst die β- und bei Überschuss von Säure oder deren Derivaten die α-β- oder die Di-Verbindung gebildet. Bei Anwendung von Natriumphenylhydrazin treten die Säureradikale ebenfalls leicht in die Amidgruppe ein, so dass das etwa entstandene α-Hydrazid fast vollständig in das α-β-Derivat übergeführt wird. Nur mit Benzoylchlorid ist bis jetzt auf diese Weise auch die α-Verbindung neben den beiden anderen erhalten worden.

Durch zweibasische Säuren werden je nach den Mengen vier verschiedene Hydrazide erhalten. Je ein Molekül der beiden Komponenten liefert eine Hydrazinsäure:

$$R\begin{cases}COOH\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

Zwei Moleküle Phenylhydrazin und ein Molekül Säure geben ein Dihydrazid:

$$R\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

Tritt aus der Hydrazinsäure ein Molekül Wasser aus oder aus dem Dihydrazid ein Molekül Phenylhydrazin, so resultieren die zwei noch möglichen Verbindungen. In diesen kann die Bindung durch den Amidstickstoff allein vermittelt werden, es resultiert dann ein α-Hydrazid:

$$R\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\cdot NHC_6H_5$$

oder die Bindung wird durch Amid- und Imidstickstoff vermittelt, sie wird also ringförmig, entsprechend der Formel:

$$R\begin{cases}CO-NH\\CO-NC_6H_5\end{cases}$$

und der entstehende Körper ist ein β-Hydrazid. In diesen Formeln bedeutet R ein beliebiges Alkylen.

Bei der Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin treten die Wasserstoffatome der Amid-, wie auch der Imidgruppe in Reaktion.

Beim Natriumphenylhydrazin tritt nicht allein der Imidwasserstoff, sondern öfters auch der Amidwasserstoff mit in Einwirkung.

Die genannten Derivate des Phenylhydrazins wurden vorzugsweise von A. Michaelis und dessen Schülern der Einwirkung von Säurederivaten und zwar besonders der von Chloriden unterworfen.

Von den Hydraziden der Ameisensäure ist bis jetzt nur das β-Formylhydrazid dargestellt und zwar von F. Just[1]) durch Erhitzen von Formamid mit Phenylhydrazin; unter Abspaltung von Ammoniak reagieren diese beiden Körper, und es bildet sich das β-Hydrazid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5 - NHNHCOH$$

Der Schmelzpunkt liegt bei 145° C. Dieselbe Verbindung erhält man auch nach de Vries,[2]) wenn Ameisensäure von 50 % auf Phenylhydrazin in der Kälte zur Einwirkung gebracht wird.

Von der Essigsäure sind drei Arten von Hydraziden bekannt, und zwar wurde das α-, β- und α-β- oder Di-Hydrazid dargestellt.

Das α-Hydrazid stellte O. Widman[3]) aus Diacetphenylhydrazid durch Abspaltung mit verdünnter Schwefelsäure dar.

Das β-Acetylphenylhydrazid wurde von E. Fischer[4]) erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Essigsäureanhydrid auf zwei Moleküle Phenylhydrazin nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. 19, 1201.
[2]) Ber. 27, 1522.
[3]) Ber. 27, 2964.
[4]) Ann. 190, 129.

$$2\,C_2H_5NHNH_2 + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O$$
$$= 2\,C_6H_5 - NH - NH - COCH_3 + H_2O$$

Auch durch mehrstündiges Erhitzen von Eisessig und Phenylhydrazin resultiert nach Fischer dieses Hydrazid. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128,5° C. De Vries stellte diese Verbindung dar, indem er ein Molekül Hydrazin und drei Moleküle Eisessig 5—6 Tage in der Kälte auf einander einwirken liess.

Durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Essigsäureanhydrid erhielten A. Michaelis und Frz. Schmidt[1]) nur das β-, mittelst Acetylchlorids das β- und α-β-Hydrazid; etwa gebildetes α-Hydrazid konnte nicht isoliert werden. Die Entstehung der β-Verbindung nach dieser letzteren Einwirkung erklärt sich dadurch, dass zuerst ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch Acetyl ersetzt wird und die entstehende Salzsäure das Natrium eliminiert nach den Gleichungen:

I. $$C_6H_5NNaNH_2 + CH_3COCl = HCl + C_6H_5NNaNHCOCH_3$$

und

II. $$HCl + C_6H_5NNaNHCOCH_3 = NaCl + C_6H_5NHNHCOCH_3$$

Das α-β-Acetylphenylhydrazin wurde in nadel- oder tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 107° bis 108° C. erhalten. Es bildet sich, indem man Essigsäureanhydrid und β-Acetylphenylhydrazin ganz kurze Zeit auf dem Wasserbade zusammen erhitzt, mit Wasser versetzt und den Rückstand nach dem Eindampfen erst mit Äther behandelt und dann aus einem Alkohol-Benzolgemisch umkrystallisiert.

[1]) Ann. 252, 300.

Diesem Di-Hydrazid entspricht also die Formel:

$$C_6H_5NCOCH_3 - NH \cdot CO \cdot CH_3$$

Von den Hydrazin-Derivaten der Normal-Buttersäure ist das β-Butyrylhydrazid von der Zusammensetzung:

$$C_6H_5NHNH(CO \cdot CH_2CH_2CH_3)$$

bekannt und durch A. Michaelis und Schmidt vermittelst Natriumphenylhydrazin und n-Butyryl-chlorid dargestellt worden; es schmilzt bei 113° bis 114° C.

Von der Isobuttersäure erhielt O. Widman[1]) zwei Hydrazide und zwar die α- und die β-Verbindung. Während erstere bei 46° bis 48° C. schmilzt, zeigt die β-Verbindung den Schmelzpunkt 140° C.

Von den einbasischen aromatischen Säuren sind Benzoësäure, Phenylessigsäure, ferner auch die Pikrinsäure zur Reaktion mit Phenylhydrazin gebracht worden. Von der ersteren sind alle drei Hydrazide bekannt. Aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin wurde zuerst von Fischer[2]) das β-Hydrazid und durch überschüssiges Chlorid auch α-β-Benzoyl-phenylhydrazid erhalten. Die Zusammensetzung des ersteren entspricht der Formel:

$$C_6H_5NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5;$$

die Konstitution des Dihydrazides wird durch die Formel:

$$C_6H_5N \cdot (CO \cdot C_6H_5) - NH(CO - C_6H_5)$$

ausgedrückt. Just[3]) erhielt das β-Hydrazid auch durch Einwirkung von Benzamid auf Phenyl-hydrazin. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 168° C., der des α-β-Hydrazids bei 178° C.

---

[1]) Ber. 27, 1962.
[2]) Ann. 190, 125.
[3]) Ber. 19, 1203.

A. Michaelis[1]) erhielt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin β- und α-β-Hydrazid, wenn das Zusammenbringen beider Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte, wobei Erwärmung stattfindet; vermeidet man letztere durch Kühlen, so entsteht auch das α-Hydrazid neben den beiden anderen. Dasselbe kann als Sulfat abgeschieden und aus diesem durch Natriumcarbonat frei erhalten werden. Seine Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_6H_5N \cdot Na \cdot NH_2 + C_6H_5COCl = NaCl + C_6H_5N\begin{matrix}-COC_6H_5\\|\\NH_2\end{matrix}$$

Die Bindung wird also durch den Imidstickstoff vermittelt.

Durch Erhitzen von Phenylessigsäure mit Phenylhydrazin stellte Bülow[2]) ein Hydrazid derselben dar von der Formel:

$$C_6H_5CH_2CON_2H_2C_6H_5;$$

sein Schmelzpunkt liegt bei 168° bis 169° C.

Die Oxalsäure hat bisher zwei Hydrazide geliefert und zwar die Hydrazinsäure und das Dihydrazid.

Die erstere gewann Michael[3]) durch Erhitzen von Phenylhydrazin und Diäthyloxalat mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung, wodurch zunächst das Natriumsalz $NaC_8H_7N_2O_3$ entstand, aus welchem die Hydrazinsäure leicht abgeschieden werden konnte.

Dieselbe krystallisiert in Prismen vom Schmelzpunkt 170° C. und hat die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\CONHNHC_6H_5\end{matrix}$$

---

[1]) Ann. 252, 310 (Ber. 20, 43 u. 1713).
[2]) Ann. 236, 194.
[3]) J. pr. Ch. [2] 33, 458.

E. Fischer[1]) stellte ein Dihydrazid der Oxalsäure dar durch Erhitzen von Oxaläther mit Phenylhydrazin auf 110° C.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 + HNH - NHC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 + HNH - NHC_6H_5 \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} CONH - NHC_6H_5 \\ | \\ CONH - NHC_6H_5 \end{array} + 2\,C_2H_5OH$$

Mit der nächstfolgenden zweibasischen Säure, der Malonsäure, konnten alle vier möglichen Hydrazide erhalten werden.

Das Phenylhydrazinsalz der Phenylhydrazinmalonsäure

$$CH_2 \begin{array}{l} \diagup COOH(NH_2NHC_6H_5) \\ \diagdown CONHNHC_6H_5 \end{array}$$

wurde von E. Fischer und Fr. Passmore[2]) erhalten, indem sie einen Teil Malonsäure mit 3 Teilen Phenylhydrazin und Eisessig ungefähr zwei Stunden lang erhitzten.

Durch Schwefelsäure und nachfolgende Extraktion mit Äther konnte aus dieser Verbindung die freie Säure leicht gewonnen werden.

Aus Äther umkrystallisiert, bildet dieselbe schöne Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 154° C. schmelzen.

Erhitzt man das phenylhydrazinmalonsaure Phenylhydrazin auf 200° C., so spaltet sich je ein Molekül Phenylhydrazin und Wasser ab; es bildet sich hierbei das α-Malonylphenylhydrazid nach der Gleichung:

---

[1]) Ann. 190, 131.
[2]) Ber. 22, 2734.

$$CH_2\begin{cases}COOH(NH_2NHC_6H_5)\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

$$= H_2O + C_6H_5NHNH_2 + CH_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N - NHC_6H_5$$

Der Schmelzpunkt des Hydrazides liegt bei 128° C.

Ausgehend vom Amid, stellten Freund und Goldsmith[1]) das Malonyldiphenylhydrazid dar. Durch Erhitzen von einem Molekül des ersteren mit zwei Molekülen Phenylhydrazin vollzieht sich eine Reaktion, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$CH_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases} + \begin{matrix}H_2N-NHC_6H_5\\H_2N-NHC_6H_5\end{matrix} =$$

$$CH_2\begin{cases}CONH-NHC_6H_5\\CONH-NHC_6H_5\end{cases} + 2\,NH_3$$

β - Malonylphenyl - Hydrazid erhielten zuerst Michaelis und Burmeister[2]) und zwar aus Phenylhydrazin und Chlormalonsäureester. Entgegengesetzt der Erwartung, dass das Chloratom durch den Hydrazinrest ersetzt werden sollte, trat dieser an die Stelle eines Äthoxyls in den Chlormalonsäureester ein, unter Abspaltung von Äthylalkohol:

$$CHCl\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} + H_2N-NHC_6H_5 =$$

$$CHCl\begin{cases}COOC_2H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases} + C_2H_5OH$$

Weitere zwei Moleküle wirken nun auf die so entstandene Verbindung ein. Von diesen wurde das eine unter Bildung von Benzol, Stickstoff und Wasserstoff zerstört; letzterer vereinigte sich mit

[1]) Ber. 21, 1241.
[2]) Ber. 25, 1502.

dem Chlor obigen Esters, und die dadurch gebildete Salzsäure vereinigte sich mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin:

$$CHCl\begin{matrix}\diagup CONHNHC_6H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,H_2NNHC_6H_5 =$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown CONHNHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NHNH_2Cl + C_6H_6 + N_2$$

Verseift man diese Verbindung durch Kochen mit Kalilauge, so bildet sich einerseits Äthylalkohol, andererseits entsteht durch ringförmigen Schluss das β-Malonylphenylhydrazid oder das 1. Phenyl 3. 5. Pyrazolidon:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown CONHNHC_6H_5\end{matrix} = C_2H_5OH +$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CO-NH\\ \diagdown CO-NC_6H_5\end{matrix}$$

Von der Bernsteinsäure sind bis jetzt drei Formen der Hydrazide bekannt, und zwar wurde das Di-, α- und β-Derivat dargestellt.

Das Succinylphenyldihydrazid

$$C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2$$

wurde durch Freund und Goldsmith,[1]) später durch Fischer und Passmore[2]) erhalten als Produkt der Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Succinylchlorid:

$$C_2H_4\begin{matrix}\diagup COCl\\ \diagdown COCl\end{matrix} + 2\,C_6H_5NHNH_2 =$$

$$C_2H_4(CONHNHC_6H_5)_2 + 2\,HCl$$

Ferner das α-Succinylphenylhydrazid durch Einwirkung von Bernsteinsäureanhydrid auf Phenyl-

---

[1]) Ber. 21, 2462.
[2]) Ber. 22, 2734.

hydrazin bei einer Temperatur von 170° C. Dieses letztere erhielt zuerst Hötte;[1]) der Vorgang bei der Reaktion wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + NH_2 - NHC_6H_5 =$$

$$C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N - NHC_6H_5 + H_2O$$

Der Versuch Hötte's, bei Anwendung von zwei Molekülen Phenylhydrazin und einem Molekül Bernsteinsäureanhydrid das β-Hydrazid zu erhalten, wie es ihm beim Phtalsäureanhydrid gelungen war, war nicht von Erfolg begleitet.

A. Michaelis und Hermens[2]) gelang es, dieses Hydrazid darzustellen durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Natriumphenylhydrazin:

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + C_6H_5N \cdot Na - NH_2 =$$

$$C_2H_4\begin{matrix}CO - NH\\CO - N \cdot C_6H_5\end{matrix} + NaCl + HCl$$

Veranlasst durch die Salzsäureentwickelung, liessen sie dasselbe Chlorid auf in Benzol suspendiertes salzsaures Phenylhydrazin einwirken und erhielten so ebenfalls die β-Verbindung.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$C_2H_4\begin{matrix}COCl\\COCl\end{matrix} + C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl =$$

$$C_2H_4\begin{matrix}CO - NH\\CO - NC_6H_5\end{matrix} + 3HCl$$

[1]) J. pr. Ch. 35, 295.
[2]) Ber. 26, 675.

Im ersten Falle stammt der Wasserstoff der Salzsäure aus der Amidgruppe, im letzteren tritt je ein Atom Wasserstoff aus der Amid- und der Imidgruppe mit dem Chlor des Succinylchlorides als Salzsäuse aus. Der Schmelzpunkt des β-Hydrazides liegt bei 199° C.

Von der Brenzweinsäure sind von O. Creutz[1]) drei Hydrazide dargestellt worden und zwar das Di-, das α- und β-Pyrotartrylphenylhydrazid. Ersteres wurde erhalten durch Einwirkung von vier Molekülen Phenylhydrazin auf ein Molekül Brenzweinsäurechlorid unter starker Abkühlung.

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} &CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 - COCl}{\overset{\displaystyle CH - COCl}{|}} + 4\,C_6H_5NHNH_2 = \\ &CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 - CONHNHC_6H_5}{\overset{\displaystyle CH - CONHNHC_6H_5}{|}} + 2\,C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl \end{aligned}$$

Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Dihydrazides liegt bei 223° C.

Beim Einwirken von Phenylhydrazin auf Brenzweinsäureanhydrid im Verhältnis ihrer Molekulargewichte bei einer Temperatur von 150° bis 160° C. bildete sich unter Wasserabspaltung das α-Pyrotartrylphenylhydrazid.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} &CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 - CO}{\overset{\displaystyle CH - CO}{|}} \!\!>\!\! O + NH_2NHC_6H_5 = \\ &CH_3 \cdot \underset{\displaystyle CH_2 - CO}{\overset{\displaystyle CH - CO}{|}} \!\!>\!\! N \cdot NHC_6H_5 + H_2O \end{aligned}$$

Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt die Verbindung den Schmelzpunkt 112° C.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock, 1894.

Das β-Hydrazid der Brenzweinsäure konnte nur durch Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin erhalten werden. Im Verhältnis ihrer Molekulargewichte wird es mit dem Chloride der Säure in Benzol erwärmt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfindet. Die Reaktion verläuft hierbei wie folgt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH - COCl \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 - COCl \end{array} + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH - CO - NH \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH_2 - CO - NC_6H_5 \end{array} + 3\,HCl$$

Entsprechend dem β-Succinylphenylhydrazid kann es als 1 Phenyl-4 (5)-methyl-3. 6. ortho-Piperazon bezeichnet werden.

Von den aromatischen zweibasischen Säuren ist die Phtalsäure bezw. ihre Derivate zur Einwirkung auf Phenylhydrazin herangezogen worden, und sind vier Hydrazide bekannt. Die Phtalylphenylhydrazinsäure oder Anilidophtalaminsäure:

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CONHNHC_6H_5 \end{cases}$$

erhielt Hötte [1]) durch Erhitzen von je einem Molekül Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} O + C_6H_5N_2H_3 = C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ CONHNHC_6H_5 \end{cases}$$

Dieselbe ist identisch mit Pellizari's l'acido fenilidrazin-ftalico. [2])

[1]) J. pr. Ch. 35.
[2]) Gazz. 16, 205.

Treten zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalsäure in Reaktion, so können dabei drei isomere Körper resultieren, welche durch nachstehende Formeln wiedergegeben werden:

I. $C_6H_4\begin{cases}CO-NH-NHC_6H_5\\CO-NH-NHC_6H_5\end{cases}$

II. $C_6H_4\begin{cases}CO-N(NH_2)-C_6H_5\\CO-N(NH_2)-C_6H_5\end{cases}$

III. $C_6H_4\begin{cases}CO-N(NH_2)-C_6H_5\\CO-NH-NH-C_6H_5\end{cases}$

Im ersten Dihydrazid wird die Bindung durch den Amid-, im zweiten durch den Imidstickstoff vermittelt; demnach könnten sie als $\alpha\alpha$- resp. $\beta\beta$-Phtalyldiphenylhydrazid, das gemischte Derivat als $\alpha\beta$-Dihydrazid bezeichnet werden. Die erste $\alpha\alpha$-Verbindung hat Hötte durch Erhitzen von einem Molekül Phtalsäureanhydrid mit zwei Molekülen Phenylhydrazin erhalten; denselben Körper in besserer Ausbeute erhielt er durch Kochen molekularer Mengen Phenylhydrazin und α-Phtalylphenylhydrazid in alkoholischer Lösung. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

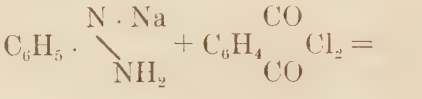
$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N-NHC_6H_5 + C_6H_5NHNH_2$$
$$= C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases}$$

Wolff[1]) erhielt ein isomeres Dihydrazid der Phtalsäure durch Einwirkung von Natriumphenyl-

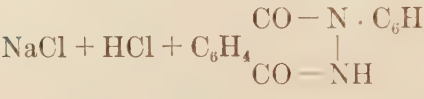
[1]) Inaug.-Diss. Rostock, 1894.

hydrazin auf Phtalylchlorid neben geringen Mengen von α- und β-Hydrazid. Dieses Hydrazid muss seiner Bildungsweise nach als das αβ- oder höchstwahrscheinlich als das ββ-Derivat angesehen werden.

Die Bildung des α- und β-Hydrazids erklärt Wolff durch nachstehende Formeln:



$$C_6H_5 \cdot \underset{NH_2}{\overset{N \cdot Na}{\diagdown\!\diagup}} + C_6H_4 \underset{CO}{\overset{CO}{}} Cl_2 =$$



$$NaCl + HCl + C_6H_4 \underset{CO - NH}{\overset{CO - N \cdot C_6H_5}{|}}$$

= β-Phtalylphenylhydrazid.

Die bei dieser Reaktion sich bildende Salzsäure setzt sich mit einem Molekül Natriumphenylhydrazin um zu Chlornatrium und Phenylhydrazin, und letzteres tritt dann mit einem Molekül Phtalylchlorid in Reaktion unter Bildung von α-Phtalylphenylhydrazid. [1])

$$C_6H_5 \underset{NH_2}{\overset{N \cdot Na}{\diagdown\!\diagup}} + HCl = NaCl + C_6H_5 \cdot \underset{NH_2}{\overset{NH}{\diagdown\!\diagup}}$$

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_4 \underset{CO}{\overset{CO}{}} Cl_2 =$$

$$2\,HCl + C_6H_4 \underset{CO}{\overset{CO}{\diagdown\!\diagup}} N - NHC_6H_5$$

Das α-Phtalylphenylhydrazid ist zuerst von M. Pickel durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Phenylhydrazin erhalten worden.

[1]) Ann. 232, 226.

Später erhielten es Pellizari[1]) und F. Just[2]) unabhängig von einander durch Erhitzen von Phtalimid mit Phenylhydrazin.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NH + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N \cdot NHC_6H_4 + NH_3$$

Erhitzt man die Phtalylphenylhydrazinsäure auf 160° C., so spaltet sie Wasser ab und geht ebenfalls in das α-Hydrazid über:

$$C_6H_4\begin{matrix}COOH\\CO \cdot NHNHC_6H_5\end{matrix} =$$

$$H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N - NHC_6H_5$$

Hötte hat sowohl auf diesem Wege, als auch durch Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung das α-Phtalylphenylhydrazid erhalten.

Wolff erhielt es, wie schon erwähnt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dihydrazides aus Natriumphenylhydrazin und Phtalylchlorid.

Das β-Phtalylphenylhydrazid entsteht beim Erhitzen des Dihydrazids der Phtalsäure unter Abspaltung von Phenylhydrazin.

Hötte ging vom α-Hydrazid aus, welches durch Addition von einem Molekül Phenylhydrazin, durch Erhitzen in Alkohol bewirkt, in Dihydrazid übergeht.

Die Abspaltung des Phenylhydrazins erfolgt beim Erhitzen des Dihydrazids auf 160° bis 170° C.

[1]) Gazz. 16.
[2]) Ber. 19, 1204.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CONHNHC_6H_5\end{cases} =$$

$$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\CO-NC_6H_5\end{cases}$$

Dieselbe Verbindung erhielt ferner Hötte durch Addition und Wiederabspaltung von Ammoniak, welch' letztere sich bei 160° bis 170° C. vollzieht. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung erklärt:

I.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}N\cdot NHC_6H_5 + NH_3 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NHNHC_6H_5\\CO-NH_2\end{cases}$$

II.

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNHC_6H_5\\CO-NH_2\end{cases} =$$

$$NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\CO-NC_6H_5\end{cases}$$

Das nach der ersten Gleichung erhaltene Additionsprodukt ist das Phtalylphenylhydrazidamid oder Anilidophtaldiamid.

Ebenderselbe erhielt das Hydrazid durch Erhitzen von zwei Molekülen Phenylhydrazin mit einem Molekül Phtalimid:

$$2\,C_6H_5NHNH_2 + C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH -$$

$$C_6H_5NHNH_2 + NH_3 + C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\CO-NC_6H_5\end{cases}$$

Wolff erhielt wie das α-, so auch das β-Phtalylphenylhydrazid bei der Darstellung des Dihydrazids aus Natriumphenylhydrazin und Phtalylchlorid in geringen Mengen als Nebenprodukt. Durch Erwärmen von molekularen Mengen salzsauren Phenylhydrazins und Phtalylchlorids in Benzollösung erhielt er aber ein in Benzol schwer lösliches Reaktions-Produkt, welches aus fast reinem β-Phtalylphenylhydrazid bestand, während die α-Verbindung, welche sich hierbei nur in geringer Menge bildete, in der Benzollösung enthalten war.

O. Klamroth [1]) erhielt durch Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Citraconsäureanhydrid und Phenylhydrazin zwei Hydrazide, und zwar die α- und β-Verbindung neben einander. Eine Trennung dieser beiden Körper wurde ermöglicht durch die leichte Löslichkeit des β-Citraconylphenylhydrazids in Alkali, woraus es durch Säure wieder ausgefällt werden konnte, während die α-Verbindung in Alkali unlöslich war.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich die Produkte der Einwirkung von Phtalylchlorid und Phtalsäureanhydrid auf para- und ortho-Tolylhydrazin untersucht.

Die Resultate dieser Untersuchung sollen im Nachstehenden wiedergegeben werden.

[1]) Inaug.-Diss. Rostock, 1895.

Experimenteller Teil.

Analog der Einwirkung von Säurechloriden auf Phenylhydrazin gelang es, auch das

Phtalyl-p.-Tolyldihydrazid

darzustellen, indem auf ein Molekül Phtalylchlorid vier Moleküle p.-Tolylhydrazin zur Einwirkung gebracht wurden. Zu diesem Zwecke wurden 48 g frisch fraktioniertes p.-Tolylhydrazin in wasserfreiem Äther gelöst, diese Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und nach und nach unter andauernder Abkühlung und fortwährendem Umschütteln eine ätherische Lösung von 20 g Phtalylchlorid hinzugefügt. Unter starker Wärmeentwickelung wirkten die beiden Körper auf einander ein, sodass zum Schluss der Reaktion der angewandte Äther zum grössten Teil bereits verdunstet war. Der chemische Vorgang dürfte durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht werden:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle Cl_2 + 4\,H_2N \cdot NHC_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \cdot HN \cdot NHC_6H_4CH_3\\CO \cdot HN \cdot NHC_6H_4CH_3\end{matrix}\right. +$$

$$2\,H_2N \cdot NHC_6H_4CH_3,\ HCl$$

Nach dem vollständigen Entfernen des Äthers blieb eine körnige Masse zurück, welche zuerst mit Wasser behandelt wurde, um das salzsaure Phenylhydrazin zu entfernen, dann getrocknet und aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert wurde. Bei 195° C. trat Zersetzung ein.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1618 g Substanz gaben bei 770 mm Barometerstand und 21° C. 21,4 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 15,26 %.

0,2427 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,0626 g CO_2 und 0,0132 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,58 %	70,35 %
H = 5,88 %	6,04 %
N = 14,97 %	15,26 %

Darstellung von α- und β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid.

Diese beiden Verbindungen wurden neben einander erhalten und zwar durch Einwirkung von einem Molekül p.-Tolylhydrazin auf ein Molekül Phtalsäureanhydrid.

Zu diesem Zwecke wurden in einem grösseren Rundkolben 12 g frisch fraktioniertes p.-Tolylhydrazin und 20 g Phtalsäureanhydrid zusammengebracht und das Gemisch in einem Paraffinbade langsam auf 180° C. erhitzt. Nach kurzer Zeit war der Inhalt geschmolzen, und es trat reichlich Wasserabspaltung ein. Nach circa zwei Stunden war die Reaktion beendet, worauf der braune, flüssige Inhalt des Kolbens schnell in eine Porzellanschale gegossen wurde und daselbst sofort zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte.

Da ein Versuch ergeben hatte, dass ein Teil dieses Reaktionsproduktes in Natronlauge sich löste, so wurde die braune Krystallmasse zerrieben, in einem Kolben mit viel Natronlauge übergossen und einige Stunden unter öfterem Umschütteln gut verschlossen stehen gelassen. Der grösste Teil war hierbei in Lösung gegangen und zwar, wie durch Versuche festgestellt wurde, circa 68 %.

Diese alkalische Lösung wurde dann von dem ungelösten Rückstand abfiltriert und vorsichtig unter stetem Umrühren in kleinen Portionen mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Um hierbei durch zu hohe Temperatursteigerung Zersetzung zu vermeiden, empfahl es sich, die alkalische Lösung mit Eisstücken zu versetzen. Hierbei fiel eine weisse, krystallinische Masse aus, welche durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure gereinigt und dann so lange mit Wasser gewaschen wurde, bis keine Chlorreaktion mehr auftrat. Aus absolutem Alkohol wiederholt umkrystallisiert, zeigten die weissen Krystalle einen Schmelzpunkt von 224° bis 225° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1802 g Substanz lieferten bei 767 mm Barometerstand und 14° C. 17,1 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 11,27 %.

0,2828 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7392 g CO_2 und 0,1292 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,43 %	71,29 %
H = 4,76 %	5,07 %
N = 11,11 %	11,27 %

Die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkali und die Ausfällbarkeit aus dieser Lösung durch Säure, ferner der Umstand, dass das Imidwasserstoffatom,

wie später gezeigt wird, durch andere Radikale ersetzt werden kann, weisen darauf hin, dass hier das

β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid

vorliegt, eine Annahme, die durch obige Analyse auch bestätigt wird.

Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel zum Ausdruck gebracht:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2N - NHC_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO - NC_6H_4CH_3\\CO - NH\end{matrix} + H_2O$$

Der in Natronlauge ungelöste Rückstand des Reaktionsproduktes wurde wiederholt mit Natronlauge behandelt, um alles β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid in Lösung zu bringen, darauf mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurden gut ausgebildete gelbe Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 190° C. zeigten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1228 g Substanz lieferten bei 759 mm Barometerstand und 14° C. 12 ccm feuchten Stickstoff.

0,2342 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,6127 g CO_2 und 0,1053 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,43 %	71,34 %
H = 4,76 %	4,99 %
N = 11,11 %	11,48 %

Die Analyse, sowie der Umstand, dass diese Verbindung in Alkali unlöslich und das Wasserstoffatom durch andere Radikale nicht ersetzt werden kann, charakterisieren diesen Körper als das α-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid.

Den chemischen Vorgang erklärt folgende Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2N - NHC_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N - NHC_6H_4CH_3 + H_2O$$

Das β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid ist in heissem Alkohol leichter löslich, als das α-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid, welche Eigenschaft man auch zur Isolierung der α-Verbindung in Anwendung bringen kann. Zu diesem Zwecke wird alsdann das Reaktionsprodukt der Synthese in heissem Alkohol gelöst und die zuerst auskrystallisierende α-Verbindung von der Mutterlauge, welche noch α- und β-Hydrazid gelöst enthält, getrennt. Durch nochmaliges Umkrystallisieren in dieser Weise erhält man das α-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid schnell rein in gut ausgebildeten Krystallen.

Beide Verbindungen sind ferner löslich in Xylol und Toluol, unlöslich dagegen in Wasser, Petroläther und Äther.

Das Silbersalz des β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO - NAg\\CO - NC_6H_4CH_3\end{matrix}$$

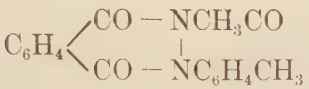
Eine geringe Menge β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid wurde in Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade unter stetem Zusatz von Wasser so lange erhitzt, bis das überschüssige Ammoniak entfernt war. Hierauf wurde die Lösung filtriert und das Filtrat mit Silbernitrat versetzt. Das Silbersalz fiel als weisser Niederschlag aus, welcher mit Wasser ausgewaschen und im Dunklen im Exsikkator getrocknet wurde. Am Lichte wird es schnell schwarz.

Silberbestimmung:

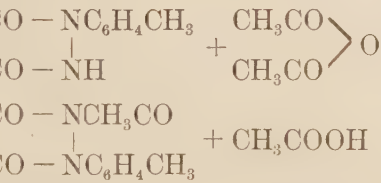
0,2248 g Substanz lieferten 0,0892 g AgCl = 0,0671 g Ag, entsprechend 29,86 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 30,08 %	29,86 %

Phtalyl-Acetyl-p.-Tolylhydrazid.



Etwa 1 g β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid wurde mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid übergossen und langsam erhitzt. Die Lösung war anfangs farblos, färbte sich aber allmählich gelb, und als die Temperatur noch stieg, wurde sie braun. Es wurde nun Alkohol hinzugefügt und filtriert, worauf sich beim Verdampfen der Flüssigkeit nach einiger Zeit die gesuchte Acetylverbindung in weissen Blättchen abschied, die auf einer Thonscherbe abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Den chemischen Vorgang zeigt folgende Formel:



Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1959 g Substanz lieferten 16 ccm feuchten Stickstoff bei 12° C. und 765 mm Barometerstand.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,2452 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6226 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,39 %	69,25 %
H = 4,76 %	4,97 %
N = 9,52 %	9,76 %

Die Verbindung schmilzt bei 144° bis 145° C. Dieselbe ist sowohl in kaltem, wie in warmem Wasser unlöslich, dagegen löst sie sich in hochsiedendem Ligroin und in Alkohol.

Phtalyl-Benzoyl-p.-Tolylhydrazid.

Diese Verbindung lässt sich nach zwei verschiedenen Methoden herstellen. Zunächst wurden in einem kleinen Kolben in absolutem Alkohol 0,18 g metallisches Natrium gelöst und nach dem vollständigen Erkalten der Lösung 2 g fein gepulvertes und völlig trockenes β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid hinzugefügt. Nachdem sich dieses ebenfalls gelöst hatte, wurde 1 g Benzoylchlorid zugesetzt und das Ganze wohlverschlossen während 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich Chlornatrium in ziemlicher Menge am Boden des Gefässes abgeschieden. Nachdem alsdann der Inhalt des Kolbens am Rückflusskühler gelinde erwärmt worden war, wurde die Lösung vom Chlornatrium abfiltriert.

Aus derselben schieden sich nach dem Verdunsten des Alkohols gelbliche Krystalle aus, welche auf einer Thonplatte abgepresst und, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, alsdann vollkommen farblos erschienen.

Die zweite Methode, welche zur Darstellung dieser Verbindung angewandt wurde, war folgende:

Eine kleine Menge β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid wurde mit Benzoylchlorid im Überschuss versetzt, dann durch Erwärmen in letzterem gelöst und nach

dem Erkalten mit reiner Natronlauge im Scheidetrichter so lange geschüttelt, bis ein Geruch nach Benzoylchlorid nicht mehr wahrgenommen werden konnte.

Mittlerweile hatte sich eine gelbliche Masse ausgeschieden, die sich allmählich zusammenballte und von der Natronlauge getrennt wurde. Die zurückbleibende Benzoyl-Verbindung wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Auf letztere Weise lässt sich diese Verbindung am leichtesten herstellen.

Die Stickstoffbestimmung bestätigt die Formel:

$$C_6H_4\begin{cases} CO - NCOC_6H_5 \\ CO - NC_6H_4CH_3 \end{cases}$$

0,2274 g Substanz lieferten bei 764 mm Barometerstand und 15° C. 15,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 8,03 %.

Berechnet:	Gefunden:
N = 7,87 %	8,03 %

Das Phtalyl-Benzoyl-p.-Tolylhydrazid ist unlöslich in Wasser, wohl aber löst es sich in Äther und Alkohol. Dasselbe schmilzt bei einer Temperatur von 138° C. und krystallisiert in farblosen Nadeln.

Phtalyl-Benzyl-p.-Tolylhydrazid.

Zur Darstellung dieses Derivates wurden 0,27 g metallisches Natrium in absolutem Alkohol gelöst und, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgekühlt war, 3 g fein gepulvertes und vollständig trockenes β-Phtalyl-p.-Tolylhydrazid hinzugesetzt und in Lösung gebracht.

Hierauf wurden 1,38 g Benzylchlorid eingetragen und die Lösung in einem gut verschlossenen Rundkolben 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich Chlornatrium in entsprechender Menge abgeschieden hatte. Die Lösung wurde nun kurze Zeit am Rückflusskühler gelinde erwärmt und dann vom Chlornatrium abfiltriert. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb eine anscheinend noch verunreinigte, krystallinische Masse zurück, welche auf einer Thonplatte gepresst und durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Zur weiteren Reinigung wurde diese Substanz, welche zwischen 145° bis 150° C. schmolz, längere Zeit am Rückflusskühler mit viel hochsiedendem Ligroin gekocht, wobei die Substanz bis auf einen geringen harzigen Rückstand in Lösung ging. Aus dieser von dem kleinen ungelösten Rückstand abfiltrierten Lösung fielen beim Erkalten derselben schwach gelb gefärbte Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel farblos wurden.

Eine mit diesem Körper vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2016 g Substanz lieferten 14,5 ccm feuchten Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und 16° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 8,19 %	8,36 %

Die Formel für diesen Körper dürfte demnach folgende sein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO - NCH_2C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ CO - NC_6H_4CH_3 \end{array}\right.$$

Das Phtalyl-Benzyl-p.-Tolylhydrazid zeigt den Schmelzpunkt von 155° C. Dasselbe ist löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich dagegen in Wasser.

Ein Versuch zur Darstellung eines Phtalyl-Methyl-p.-Tolylhydrazid, sowie des Phtalyl-Äthyl-p.-Tolylhydrazid hatten ein negatives Resultat.

Die Reaktionen wurden analog derjenigen, die zur Darstellung des Phtalyl-Benzyl-p.-Tolylhydrazid angewandt wurden, ausgeführt, jedoch blieb in beiden Fällen nach dem Verdunsten des Alkohols eine braune, harzige Masse zurück, welche nach einander mit vielen Lösungsmitteln behandelt wurde, ohne jedoch feste krystallinische Körper zu ergeben.

Für die weiteren Versuche war es erforderlich, Ortho-Tolylhydrazin darzustellen. Als Anhalt hierfür dienten die Angaben von Magnus Bösler in den Annalen der Chemie, Band 212, Seite 338.

Zu diesem Zwecke wurden 50 g Ortho-Toluidin in 500 ccm Salzsäure gelöst, vermittelst einer Kältemischung gut abgekühlt und mit einer kalten Lösung von 32,2 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser langsam diazotiert. Die Temperatur des Gemisches muss hierbei unter — 5 ° gehalten werden, da sonst die Ausbeute eine geringe wird.

Der salzsauren Lösung des entstandenen Diazotoluolchlorids wurde unter fortgesetzter Abkühlung in kleinen Portionen unter Umrühren eine Lösung von 300 g Zinchlorür in 400 g conc. Salzsäure, welche ebenfalls auf — 5 ° C. abgekühlt wurde, zugesetzt. Hierbei schied sich das salzsaure Ortho-Tolylhydrazin als dicker Krystallbbrei ab, welcher von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit wurde.

Das salzsaure Salz wurde dann im Scheidetrichter mit überschüssiger conc. Natronlauge übergossen, durchgeschüttelt und die abgeschiedene Base in Äther aufgenommen.

Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die ölige, dunkel gefärbte Base über geglühten kohlensauren Kali scharf getrocknet, von diesem abgegossen und fraktioniert.

Bei 230° bis 240° C. ging reines Ortho-Tolylhydrazin über, welches in der Kälte zu farblosen schiefen Tafeln erstarrte.

An der Luft verändert sich das Ortho-Tolylhydrazin durch Oxydation schnell zu einem braunen Öl.

Phtalyl-o.-Tolyldihydrazid.

Analog der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Para-Tolylhydrazin gelang es auch, durch Einwirkung desselben Chlorides auf Ortho-Tolylhydrazin das Dihydrazid darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 30 g Ortho-Tolylhydrazin (4 Moleküle) in wasserfreiem Benzol gelöst, diese Lösung in Eiswasser abgekühlt und unter fortwährendem Umschütteln nach und nach mit einer Lösung von 13,5 g (1 Molekül) Phtalylchlorid in wasserfreiem Benzol versetzt.

Sofort trat eine heftige Reaktion ein, welche man äusserlich infolge einer starken Wärmeentwickelung wahrnehmen konnte. Um die Reaktion sicher zu Ende zu führen, wurde zuletzt der Inhalt des Kolbens kurze Zeit gelinde erhitzt, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrte.

Die Krystallmasse wurde dann durch Absaugen vom Benzol befreit, auf Thonplatten gepresst, getrocknet und mit Wasser gewaschen, um das nebenbei entstandene salzsaure Tolylhydrazin zu entfernen.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Toluol wurden weisse, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 207° C. erhalten.

Der chemische Vorgang dürfte derselbe sein, wie bei der Bildung des Phtalyl-p.-Tolyldihydrazids.

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle Cl_2 + 4\,H_2N \cdot NHC_6H_4CH_3$$

$$= C_6H_4\langle{CO \cdot HN \cdot NHC_6H_4CH_3 \atop CO \cdot HN \cdot NHC_6H_4CH_3} +$$

$$2\,H_2N \cdot NHC_6H_4CH_3, HCl$$

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1786 g Substanz lieferten 22,8 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm Barometerstand und 13 ° C. entsprechend 15,17 %.

0,1364 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3521 g CO_2 und 0,0745 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,59 %	70,40 %
H = 5,88 %	6,07 %
N = 14,97 %	15,17 %

Darstellung von α- und β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid.

Diese beiden Verbindungen bildeten sich nebeneinander und zwar in der Weise, dass je 1 Molekül Ortho-Tolylhydrazin auf je 1 Molekül Phtalsäureanhydrid einwirkten.

In einem Rundkolben wurden 12 g o.-Tolylhydrazin mit 20 g Phtalsäureanhydrid zusammengebracht und im Paraffinbade langsam auf 160 ° C., zuletzt auf 180 ° C. erhitzt. Nach kurzer Zeit war der Inhalt geschmolzen, und alsdann trat reichlich Wasserabspaltung ein. Nach circa zwei Stunden war die Reaktion beendet, worauf der Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale gegossen wurde, in welcher derselbe zu einer festen, braunen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe wurde dann fein zerrieben,

in einem Kolben mit verdünnter Natronlauge übergossen und 6 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen.

Ein grosser Teil der Substanz war hierbei in Lösung gegangen und wurde alsdann von dem ungelösten Rückstande abfiltriert.

Dieses Filtrat wurde gut abgekühlt und unter fortwährendem Umrühren mit kalter, verdünnter Salzsäure langsam in kleinen Portionen bis zur sauren Reaktion versetzt, worauf eine weisse, krystallinische Masse ausfiel. Dieselbe wurde von der Flüssigkeit abfiltriert und mit Wasser so lange gewaschen, bis sich keine Chlorreaktion mehr zeigte.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol hatten die weissen, blättrigen Krystalle den Schmelzpunkt von 166° C.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1783 g Substanz lieferten bei 762 mm Barometerstand und 14° C. 17,2 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 11,38 %.

0,1345 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3518 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,43 %	71,33 %
H = 4,76 %	4,89 %
N = 11,11 %	11,38 %

Die Löslichkeit dieser Verbindung in Alkali und die Ausfällbarkeit aus dieser Lösung durch Säure, ferner der Umstand, dass das Imidwasserstoffatom, wie später gezeigt wird, durch andere Radikale ersetzt werden kann, charakterisieren diese Verbindung als das 3-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid.

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ |\\ CO-NC_6H_4CH_3\end{cases}$$

Der in Alkali ungelöste Rückstand wurde nochmals mit verdünnter Natronlauge behandelt, um alles β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid in Lösung zu bringen, dann mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol wurden gut ausgebildete, gelbe Krystalle erhalten, welche den Schmelzpunkt 180° C. zeigten.

Dieselben, der Analyse unterworfen, zeigten folgende Werte:

0,2467 g Substanz gaben 23,8 ccm feuchten Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 16° C., entsprechend 11,34 %.

0,1611 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4213 g CO_2 und 0,0703 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 71,43 %	71,32 %
H = 4,76 %	4,85 %
N = 11,11 %	11,34 %

Die Analyse, sowie die Unlöslichkeit dieser Verbindung in Alkali charakterisiert dieselbe als das α-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid. Den chemischen Vorgang bringt folgende Formel zum Ausdruck:

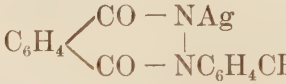
$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O + H_2N - NHC_6H_4CH_3 =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}N - NHC_6H_4CH_3 + H_2O$$

Da das α-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid in Alkohol sich schwerer löst, als das β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid, so konnte auf Grund dieser Eigenschaft eine Trennung des α-Hydrazids von der β-Verbindung vorgenommen werden, wie dies bei der Isolierung des α-Phtalyl-p.-Tolylhydrazids geschehen ist.

Beide Verbindungen sind ferner löslich in Xylol und Toluol, unlöslich dagegen in Wasser, Petroläther und Äther.

Das Silbersalz des β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid.



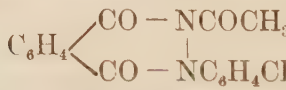
Eine kleine Menge β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid wurde in Ammoniak gelöst und auf dem Wasserbade unter Zusatz von Wasser so lange erhitzt, bis kein Ammoniak mehr wahrzunehmen war. Hierauf wurde die Lösung filtriert und mit Silbernitrat versetzt, worauf das Silbersalz als weisser Niederschlag ausfiel, welcher am Lichte sich sehr schnell dunkel färbte. Vor Licht geschützt, wurde dieser Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und im Dunklen im Exsikkator getrocknet.

Silberbestimmung:

0,2551 g Substanz lieferten 0,1012 g AgCl = 0,0762 g Ag, entsprechend 29,86 %.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 30,08 %	29,86 %

Phtalyl-Acetyl-o.-Tolylhydrazid.



Einige Gramm des β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid wurden mit Essigsäureanhydrid im Überschuss übergossen und erhitzt, worauf das β-Phtalyl-o.-Tolylhydrazid in Lösung ging. Die Erwärmung wurde dann so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit sich dunkelbraun gefärbt hatte. Nach dem Ver-

dampfen der Lösung blieben schwach braun gefärbte Krystalle zurück, welche auf einer Thonplatte abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der beschriebene Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO - NH \\ \quad\quad\;\; | \\ CO - NC_6H_4CH_3 \end{array}\right. + \left.\begin{array}{l} CH_3CO \\ CH_3CO \end{array}\right\rangle O =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CO - NCH_3CO \\ \quad\quad\;\; | \\ CO - NC_6H_4CH_3 \end{array}\right. + CH_3COOH$$

Der Schmelzpunkt des Phtalyl-Acetyl-o.-Tolylhydrazid liegt bei 135 ° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2054 g Substanz lieferten 16,9 ccm feuchten Stickstoff bei 764 mm Barometerstand und 14 ° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,52 %	9,73 %

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit zu teil werden liess, auszusprechen.